Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 120, S. 216–228 (1964)

Kristallographische Untersuchung der Ammoniumparawolframate

Von **M. Hähnert**

Institut für Mineralogie der Humboldt-Universität zu Berlin

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. Mai 1962, in gekürzter Form am 26. Februar 1964)

Abstract

Three ammonium-paratungstates $5(NH_4)_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot xH_2O$ ($x = 11$, 7 and 5) and a sodium-ammoniumparatungstate of the composition $Na_2O \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 13H_2O$ have been investigated. The lattice parameters, space groups, d-values and optical properties are given and the morphology of the salts is described. Some questions concerning the formulation of paratungstates are discussed. A discussion of the determined densities and the number of formula units per unit cell derived from them enables a decision to be made as to ɹǝɥʇǝɥʍ the ratio $Me^{I}_{2}O : WO_3$ is 3 : 7 or 5 : 12. The results obtained indicate definitely that the 5 : 12 formula as favoured in recent papers is correct.

Auszug

Den Hauptteil der Arbeit nehmen die kristallographischen Untersuchungen der drei Ammoniumparawolframate $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ ($x = 11$, 7 und 5) und einer Natrium-Ammonium-Verbindung ein. Die Schwerpunkte liegen dabei in einer morphologischen Beschreibung, Bestimmung der Gitterparameter, Raumgruppen und d-Werte sowie in einer Ermittlung der optischen Eigenschaften. In Verbindung mit den bestimmten Dichtewerten und der sich daraus errechnenden Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wird die bereits lange bestehende Frage nach den $Me^{I}_{2}O : WO_3$-Verhältnissen 3 : 7 oder 5 : 12 in den Parawolframaten eindeutig zugunsten der 5 : 12-Formulierung beantwortet; damit werden die neueren diesbezüglichen Ansichten unterstützt.

1. Einleitung

Die Anforderungen an den Reinheitsgrad der Wolframsäure, insbesondere für die Herstellung und Verarbeitung duktilen Wolframmetalls für die Glühlampen- und Röhrenindustrie, sind derart hoch, daß sich die Notwendigkeit ergibt, spezielle Reinigungsprozesse durchzuführen. Ein großer Teil der Verunreinigungen wird schon bei der Auslaugung der alkalischen Schmelze beseitigt. Aber selbst die Rohwolframsäure enthält noch bis zu 2% Beimengungen, deren Natur

sowohl vom Erz als auch vom Herstellungsprozeß abhängt. Um diese herabzusetzen, wird der Umweg über das Ammoniumparawolframat gewählt.

Neben den chemischen Verunreinigungen haben die Oberflächeneigenschaften der zur Herstellung des Metalls verwendeten WO_3-Pulver einen entscheidenden Einfluß auf die Gefügeausbildung der Wolframsinterstäbe. Diese WO_3-Pulver werden aber wiederum durch thermische Zersetzung der vorher gefällten Ammoniumparawolframate gewonnen. Bereits in älteren Arbeiten von ANTHON[1] und KERNDT[2], und insbesondere gegenwärtig durch KOHLSTRUNG[3], wurde beobachtet, daß bei der thermischen Behandlung der Ammoniumparawolframate Pseudomorphosen von Wolframtrioxid nach Parawolframat auftreten. Daher können die Oberflächeneigenschaften der WO_3-Pulver bereits im Herstellungsprozeß der Parasalze entscheidend beeinflußt werden. An die rein chemisch präparativen und analytischen Arbeiten[4] wurden einige kristallographische Untersuchungen der einzelnen Ammoniumparawolframate angeschlossen.

2. Untersuchungsmaterial

Nach neueren Arbeiten[5] existieren drei Hydratformen des Ammoniumparawolframats:

$$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$$
$$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 7H_2O$$
$$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O\,.$$

Diese wurden durch Kristallisation aus Ammoniumwolframatlösungen sowie durch deren Titration mit Salzsäure unter verschiedenen physikalisch-chemischen Bedingungen dargestellt. Sind die Ausgangslösungen natriumhaltig, so resultiert eine Verbindung der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 13H_2O$.

3. Untersuchungsmethoden

a) Goniometrische Vermessung

Die Kleinheit der hergestellten Kristallite sowie die z.T. auftretende Vizinalstreifung machten Vermessungen mit einem normalen zweikreisigen Goniometer unmöglich. Daher wurde anstelle des Beobachtungsfernrohres ein Mikroskop benutzt. Die Einstellung der Flächen erfolgte in Reflexionsstellung auf maximale

[1] E. F. ANTHON, Über die Verbindungen der Wolframsäure mit den Alkalien. J. prakt. Chem. 8 (1836) 399—405.

[2] T. KERNDT, Über die Kristallform des wolframsauren Ammoniaks. J.prakt. Chem. **41** (1847) 190—192.

[3] G. KOHLSTRUNG, Über WO_3-Umwandlungen bei der thermischen Zersetzung der Ammoniumparawolframate. Physica status solidi **2** (1962) 85—96.

[4] M. HÄHNERT, Über Ammoniumparawolframate. Z. anorg. allg. Chem. **318** (1962) 222—232.

[5] M. HÄHNERT, Chemische und kristallographische Untersuchungen an Ammoniumpara wolframaten. Dissertation Berlin, 1962.

Helligkeit. Zur Verkleinerung des Meßfehlers wurden Beleuchtungs- und Beobachtungsapertur möglichst gering gehalten (weitgehend punktförmige Lichtquelle, U-Tischobjektive). Der Spiegelungsbereich betrug im Durchschnitt 6 bis 8°, so daß durch Mittelung der Meßfehler maximal bei ca. ± 1° lag.

b) Dichtebestimmungen

Die Dichten wurden pyknometrisch mit zwei von Hand nachgeschliffenen Pyknometern des Fassungsvermögens von 1 cm^3 bestimmt. Die Einwaage war jeweils etwa 100 mg. Als Pyknometerflüssigkeit diente *i*-Amylalkohol. Wasser kam infolge der relativ hohen Löslichkeit der Ammoniumparawolframate nicht in Betracht. Zur Beseitigung von anhaftenden Luftbläschen wurde das Pyknometer nach Einbringen der Substanz kürzere Zeit in einem Unterdruckgefäß aufbewahrt.

c) Röntgenographische Untersuchung

Wegen großer Liniendichten bei den anfangs hergestellten Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden zwecks besserer Auflösung Zählrohrgoniometer-Aufnahmen (Cu-Strahlung) angefertigt. Die Auswertung erfolgte mit λ = 1,542 Å für Cu$K\alpha$-Strahlung. Zur Bestimmung der Gitterparameter und Raumgruppen dienten Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen. Meist war infolge der guten morphologischen Ausbildung eine optische Vorjustierung möglich. Der Neigung einiger Substanzarten zu Agglomeration konnte in den meisten Fällen durch ein Suspendieren des Kristallpulvers in Methylalkohol oder Aceton entgegengewirkt werden.

d) Optische Untersuchung

Die Lichtbrechungen wurden mit der Immersionsmethode bei 25°C bestimmt. Als Immersionsflüssigkeiten dienten Lösungen von Schwefel und rotem Phosphor in Methylenjodid, die bei mäßigem Erwärmen hergestellt wurden. Die Doppelbrechungen wurden für folgende Wellenlängen (Metallinterferenzfilter) mit dem Berek-Kompensator gemessen: 431, 484, 584, 591 und 660 nm.

4. Untersuchungsergebnisse

Ammoniumparawolframat-Hendekahydrat
$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$, rhombisch-bipyramidal

Die Verbindung wurde erstmalig 1847 von KERNDT[2] bei langsamem Verdunsten einer Lösung von WO_3 in Ammoniak dargestellt. Die Kristalle beschrieb er als rhombische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung. SCHABUS[6] beschrieb das Salz 1855 als „zweifach scheelsauren Ammoniak". Aus der goniometrischen Vermessung errechnet sich für die als rhombisch angegebenen Kristalle ein Achsenverhältnis

[6] J. SCHABUS, Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Produkte. Preisschrift, Wien 1855, S. 38.

von $a:b:c = 0{,}7995:1:0{,}4582$ (vgl.[7]). SCHABUS beobachtete folgende Formen: {010}, {100}, {310}, {710}, {16.1.0} und {111}.

Gegen diese Symmetrie sprechen Ansichten von MARIGNAC[8] und TAYLOR[9], die die rhombische Form auf eine komplizierte Zwillingsbildung trikliner[8] oder monokliner[9] Kristalle zurückführen. Sowohl

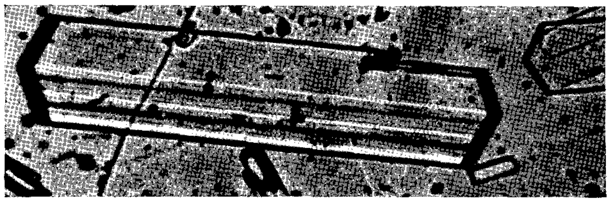


Abb. 1. Längs der Nadelachse gestreifter Kristall des Ammoniumparawolframat-Hendekahydrates

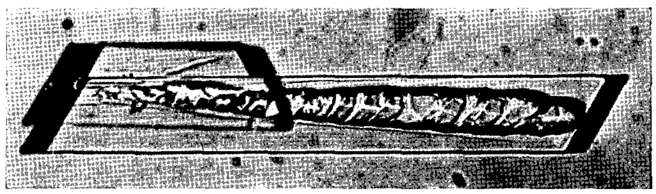


Abb. 2. Hohlraumbildungen innerhalb der rhombischen Nadeln

die Morphologie als auch die parallele Auslöschung werden durch diese Zwillingsbildung hervorgerufen[9].

Unter dem Mikroskop erscheinen die Kristalle nach langsamer Entstehung als klare, glasglänzende Nadeln rhombischer Symmetrie. Als übliche Kombination treten auf: {100}, {010} und meist sehr ungleichförmig {111}. Die oft als sehr stark beschriebene Längsstreifung der Vertikalprismen konnte nur in einigen Fällen festgestellt werden (Abb. 1) und wird — wie auf dem Goniometer beobachtet werden konnte — durch die Oberflächenstruktur hervorgerufen.

Bemerkenswert ist, daß die Kristalle bei schneller Abscheidung eine Tendenz zur Ausbildung von Hohlräumen zeigen (Abb. 2). Dies dürfte besonders für technisch verwendete Kristallisate, bei denen Fragen der Oberflächenaktivitäten eine Rolle spielen, wichtig sein.

---

[7] P. GROTH, Chemische Kristallographie, Bd. II, Leipzig 1908.

[8] M. C. MARIGNAC, Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. Ann. Chim. Physique [4] 3 (1864) 5—76.

[9] T. M. TAYLOR, The ammonium tungstates. J. Amer. Chem. Soc. 24 (1902) 629—643.

Kleber und Radloff[10] züchteten Ammoniumparawolframat-Nadeln, die vorzugsweise an den Kristallenden Hohlprismen aufwiesen. Solche Ausbildungen sind bei nadelförmigen Kristallen keine Seltenheit[11].

Aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen um [100] und [001] ergab sich: $a = 19{,}29 \pm 0{,}04$ Å, $b = 24{,}46 \pm 0{,}04$ Å, $c = 11{,}02 \pm 0{,}03$ Å. Das entsprechende Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}789:1:0{,}450$ stimmt gut mit dem morphologischen nach Schabus (0,7995 : 1 : 0,4582) überein.

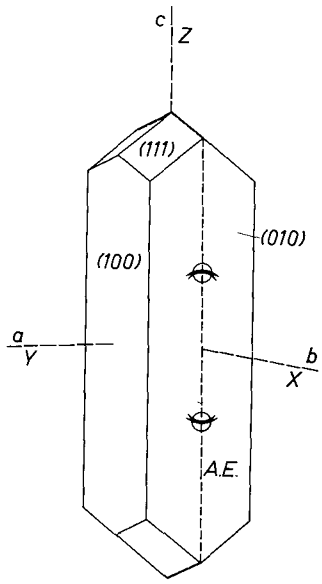


Abb. 3. Kristallform und optische Orientierung des Ammoniumparawolframat-Hendekahydrats

Aus Weissenberg-Aufnahmen der nullten, ersten und zweiten Schichtlinie um [001] sowie der nullten und ersten um [100] wurden folgende systematische Auslöschungen ermittelt:

$hk0$ nur für $h = 2n$ vorhanden
$0kl$ nur für $k = 2n$ vorhanden
$h0l$ nur für $l = 2n$ vorhanden.

Dies führt unmittelbar auf die charakteristische Raumgruppe $Pbca—D_{2h}^{15}$. Die pyknometrisch bestimmte Dichte $d_{25°} = 4{,}13\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ ergibt vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (berechnet 3,99).

Eine Spaltbarkeit konnte der Kleinheit der Kristalle wegen nicht eindeutig festgestellt werden. Ein Minimum der Kohäsion scheint parallel (111) zu liegen. Der Bruch ist muschelig. Kleber und Radloff[10] konnten eine „thermische Spaltbarkeit" parallel der Nadelachse beobachten.

Die optische Untersuchung ergab: Brechungsindizes $n_x = 1{,}782$, $n_y = 1{,}787$, $n_z = 1{,}792$. Doppelbrechung $\Delta = 0{,}010$, optisch positiv. Optische Orientierung (siehe Abb. 3): $X \| [010]$, $Y \| [100]$, $Z \| [001]$. Variation des Achsenwinkels mit der Wellenlänge (vgl. auch Abb. 10):

λ	431	484	584	591	660 nm
$2V_z$	81,34	82,20	83,82	83,84	84,90°

[10] W. Kleber und D. Radloff, Untersuchungen zur Oberflächenaktivität von Wolframtrioxyd-Pulvern. Neue Hütte 4 (1959) 323—328.

[11] H. K. Hofmeister und G. Gattow, Wachstumsformen am Ammoniumtetrathiomolybdat. Naturwissensch. 47 (1960) 466.

Ammoniumparawolframat-Heptahydrat

$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 7H_2O$, triklin-pinakoidal

Die von LAURENT[12] als zweite Modifikation des Ammoniumparawolframat-Hendekahydrats angesehene Verbindung wurde erstmalig von MARIGNAC[8] morphologisch untersucht. Die Kristalle wurden als trikline Platten, meist nach [100] verlängert, beschrieben. MARIGNAC beobachtete folgende Formen: $P\{001\}$, $E\{010\}$, $M\{110\}$, $N\{1\bar{1}0\}$, $A\{100\}$ sowie als kleine Facetten $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ und $\{10\bar{1}\}$ (Abb. 4).

GROTH[7] berechnet aus den goniometrisch gemessenen Winkelwerten MARIGNACs das Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9785:1:1{,}2154$

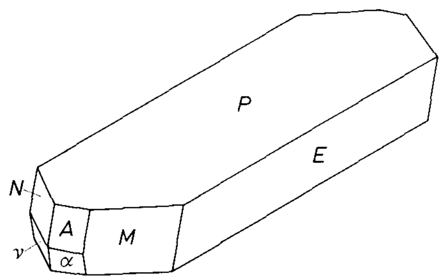


Abb. 4. Trikline Modifikation des Ammoniumparawolframat-Hendekahydrats nach MARIGNAC[8]

und die Winkel $\alpha = 65°47'$, $\beta = 117°33'$, $\gamma = 119°2'$. Die von mir hergestellten Kristalle zeigten meist nur $\{001\}$, $\{010\}$, $\{100\}$, $\{1\bar{1}0\}$. Bei sehr schneller Bildung fehlt häufig $\{100\}$. Die Verbindung neigt bei höherer Übersättigung der Ausgangslösungen zur dendritischen Kristallisation. Nur bei langsamer Abscheidung werden die sonst dünnen Kristallite merklich dick (so daß sie vermeßbar werden) und haben einen frischen Glanz.

Unter Beibehaltung der GROTHschen Aufstellung wurden aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen um die drei Achsen ($CuK\alpha$-Strahlung) die Gitterparameter ermittelt:

$$a = 21{,}44 \pm 0{,}04 \text{ Å} \qquad \alpha = 113{,}60°$$
$$b = 23{,}58 \pm 0{,}04 \text{ Å} \qquad \beta = 117{,}80°$$
$$c = 13{,}40 \pm 0{,}03 \text{ Å} \qquad \gamma = 63{,}02°.$$

Hieraus ergibt sich das kristallographische Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}90:1:0{,}568$. Zur Kontrolle vorstehender Winkelwerte

[12] M. A. LAURENT, Recherches sur les tungstates. Ann. Chim. Physique [3] 21 (1847) 54—68.

wurden röntgenographisch justierte Kristalle goniometrisch vermessen. Eine Vizinalstreifung auf {001} und {010} wirkte dabei relativ stark störend. In Tab. 1. sind die α^*-, β^*- und γ^*-Werte aus Weissenberg-Aufnahmen, goniometrischen Messungen sowie aus[8] zusammengestellt.

Tabelle 1

	Mittel	röntgenogr.	optisch 1	optisch 2	Marignac
α^*	103,86°	103,99°	103,88°	103,71°	104,67°
β^*	69,59°	69,38°	69,75°	69,63°	69,83°
γ^*	71,02°	71,49°	70,49°	70,79°	71,17°

Auf Grund der ermittelten Dichte von 4,15 g · cm^{-3} ergeben sich vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (berechnet: 4,09).

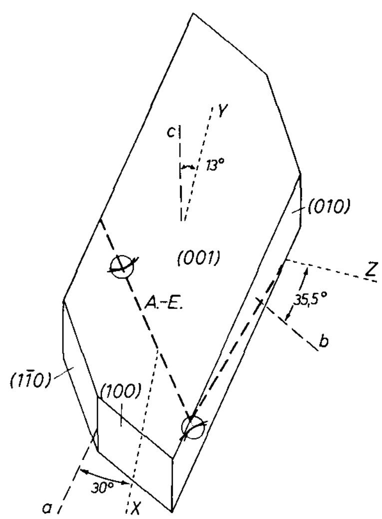


Abb. 5

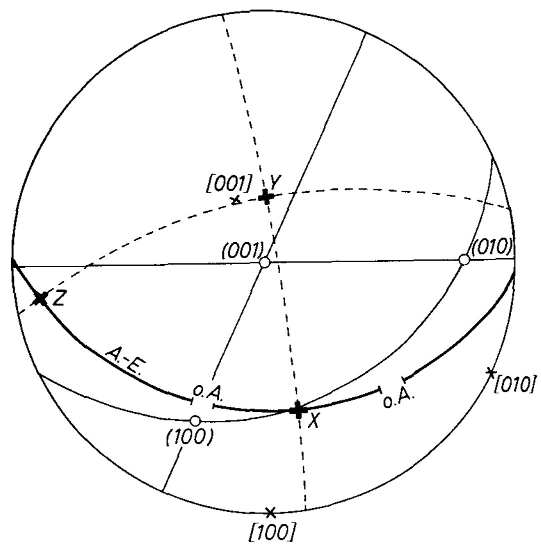


Abb. 6

Abb. 5. Kristallform und optische Orientierung des $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 7H_2O$

Abb. 6. Stereographische Projektion mit optischen Symmetrieebenen des Ammoniumparawolframat-Heptahydrats

Die optische Untersuchung ergab: Brechungsindizes $n_x = 1{,}753$, $n_y = 1{,}782$, $n_z = 1{,}793$. Doppelbrechung $\Delta = 0{,}040$, optisch negativ. Optische Orientierung (siehe Abb. 5): $X \wedge a = 30°$, $Y \wedge c = 13°$,

$Z^\frown b = 35{,}5\,°$. Dispersion der optischen Achsenwinkel (vgl. auch Abb. 10):

λ	431	484	584	591	660 nm
$2V_x$	56,48	59,18	65,50	66,00	68,84°

Ammoniumparawolframat-Pentahydrat

$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$, monoklin-prismatisch

Die ersten morphologischen Arbeiten stammen wiederum von MARIGNAC[8], der die Kristalle als glasglänzend mit rhomboedrischem Aussehen beschreibt. Sie stellen Kombinationen der Prismen M (in der GROTHschen Aufstellung {110}) und der Basis P{001} dar. Bisweilen treten die kleinen Facetten μ{111} auf.

Man kann sowohl auf dem Goniometer als auch in der Waldmannkugel ganz deutlich die {111}-Flächen beobachten. Es treten allerdings in den meisten Fällen nur Flächen von $\{1\bar{1}1\}$ auf. Ausgeprägt und insbesondere störend bei der goniometrischen Vermessung ist die relativ starke Vizinalstreifung auf den {110}-Flächen parallel zu (001). Zwillinge nach (001), die MARIGNAC beschrieb, konnten nicht beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Gitterparameter dienten Schwenkaufnahmen um alle drei Achsen; β wurde aus einer Weissenberg-Aufnahme um [010] und einer goniometrischen Vermessung gemittelt:

$$a = 15{,}54 \pm 0{,}04\ \text{Å},\quad b = 14{,}53 \pm 0{,}03\ \text{Å},\quad c = 11{,}02 \pm 0{,}03\ \text{Å}\qquad \beta = 108{,}75\,°$$

$a:b:c = 1{,}069:1:0{,}758$. Nach GROTH[7] ergibt sich aus den Werten MARIGNACS $a:b:c = 1{,}0442:1:0{,}7871$ und $\beta = 109\,°50'$.

Die pyknometrisch bestimmte Dichte (4,40) ergibt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (berechnet 1,99).

Weissenberg-Aufnahmen der nullten, ersten und zweiten Schicht um [010] und [100] dienten zur Raumgruppenbestimmung. Es ergaben sich folgende Regeln:

$(h0l)$ nur für $h = 2n$,
$(0k0)$ nur für $k = 2n$ vorhanden.

Daraus ergibt sich widerspruchsfrei die Raumgruppe $P2_1/a$—C_{2h}^5. Die d-Werte der Substanz finden sich in Tab. 2.

Tabelle 2. *Mit dem Zählrohrgoniometer ermittelte d-Werte und relative (unkorrigierte) Intensitäten des Ammoniumparawolframat-Hendekahydrats, -Heptahydrats und -Pentahydrats sowie des Natrium-Ammonium-Parawolframats*

Ammoniumparawolframat-Hendekahydrat				Ammoniumparawolframat-Heptahydrat				Ammoniumparawolframat Pentahydrat				Natrium-Ammonium-Parawolframat-Triskaidekahydrat			
d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1
12,242 Å	90	2,923 Å	35	11,388 Å	100	3,048 Å	13	10,333 Å	100	2,769 Å	10	11,610 Å	100	2,543 Å	15
11,640	5	2,826	70	11,107	25	2,948	20	8,559	30	2,688	10	10,134	15	2,483	30
9,696	75	2,738	10	9,080	15	2,896	10	7,393	5	2,636	15	9,692	35	2,431	10
9,010	60	2,704	20	8,087	10	2,846	15	6,484	15	2,545	20	6,685	10	2,401	5
7,006	10	2,647	15	5,904	5	2,749	10	5,147	60	2,510	40	6,244	10	2,306	5
6,271	20	2,626	25	5,722	55	2,658	15	4,885	15	2,384	5	5,807	75	2,258	5
5,514	10	2,550	10	5,152	5	2,626	10	4,403	5	2,250	7	5,090	5	2,183	5
5,192	10	2,517	40	5,090	5	2,565	15	4,254	10	2,019	5	4,863	15	2,049	5
5,048	20	2,446	5	4,970	5	2,505	5	3,657	15	1,917	5	4,242	25	1,920	7
4,571	15	2,379	20	4,665	5	2,332	10	3,572	25	1,875	15	3,912	20	1,911	27
4,403	15	2,335	5	4,486	5	2,266	5	3,485	7	1,841	10	3,612	23	1,881	10
4,130	15	2,300	10	4,420	5	2,109	10	3,439	7	1,771	5	3,462	10	1,845	10
3,892	15	2,232	10	3,870	5	1,935	5	3,394	7			3,361	15	1,739	5
3,576	50	2,166	5	3,772	8	1,891	10	3,275	7			3,143	25	1,723	20
3,470	20	1,843	10	3,520	15	1,620	5	3,234	60			3,000	35	1,669	5
3,401	25	1,831	10	3,369	10	1,515	15	3,021	30			2,969	40	1,640	10
3,283	50	1,796	10	3,302	10	1,448	10	2,973	50			2,878	85	1,615	7
3,158	90	1,640	20	3,212	10			2,916	15			2,820	20	1,600	10
3,106	45	1,454	30	3,167	13			2,887	55			2,745	10	1,252	5
2,987	100	1,365	15	3,105	15			2,799	15			2,621	5		

Die optische Untersuchung ergab: Brechungsindizes $n_x = 1{,}823$, $n_y = 1{,}836$, $n_z = 1{,}867$. Doppelbrechung $\Delta = 0{,}044$, optisch positiv. Optische Orientierung (vgl. Abb. 7): geneigte Dispersion, $X \wedge [001] = 38$ $Y = [010]$, $Z \wedge [100] = 19°$. Dispersion der optischen Achsenwinkel:

λ	431	484	584	591	660 nm
$2V_z$	73,60	71,24	—	66,44	63,32°

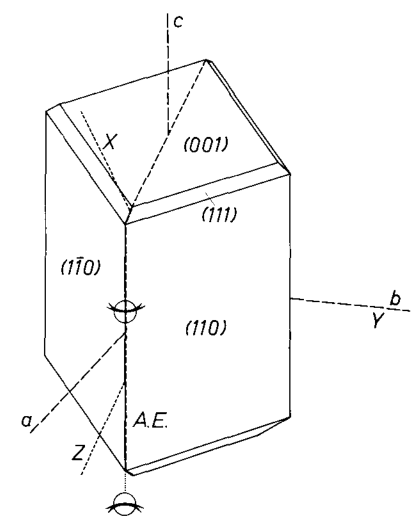


Abb. 7. Kristallform und optische Orientierung des Pentahydrats

Natrium-Ammonium-Parawolframat-Triskaidekahydrat
$Na_2O \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 13H_2O$, rhombisch-bipyramidal

Das Salz wurde erstmals von MARIGNAC[8] als „sehr dünne, innerhalb der Fehlergrenzen der goniometrischen Bestimmungsmethode rhomboidale Lamellen mit ausgedehnter Basis und Perlmuttglanz" beschrieben. Aus seinen Daten errechnet sich ein Achsenverhältnis

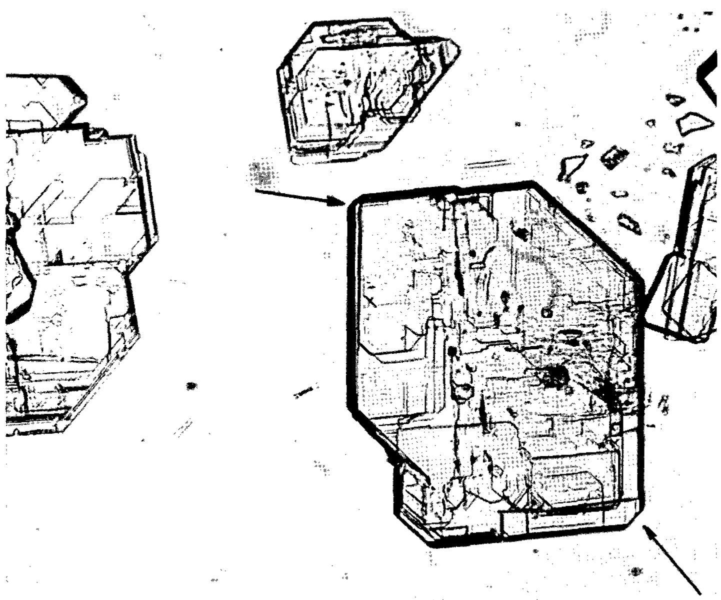


Abb. 8. Kristallite des Natrium-Ammonium-Parawolframats mit {001} (Pfeile!)

von $a:b:c = 0{,}9014:1:1{,}4468$. Das Salz wurde 1896 von HALLOPEAU[13] erwähnt.

Vermeßbare Kristalle konnten nur bei sehr geringen Übersättigungen erhalten werden. Nur dann entstanden klare, gut begrenzte Einzelkriställchen, die sich für röntgenographische und optische Untersuchungen eigneten. Auf Grund der Abscheidungsbedingungen (Gefäßboden oder Flüssigkeitsoberfläche) hatten die Kristalle in den meisten Fällen rhombisch pyramidalen Habitus. Es wurden beobachtet: {100}, {010} und {111}, sowie seltener und wesentlich kleiner {001} (Abb. 8).

[13] L. A. HALLOPEAU, Action de l'ammoniaque sur les paratungstates de potasse ou de soude. C. R. Séances Acad. Sci. [Paris] **123** (1896) 180—185.

Gitterkonstanten und Raumgruppe wurden bereits 1960 publiziert[14]. Damals wurde noch die Grothsche Aufstellung beibehalten. Es empfiehlt sich aber $b > a > c$ zu wählen, wodurch sich ergibt;
$a = 15{,}90 \pm 0{,}05$ Å, $b = 23{,}05 \pm 0{,}07$ Å, $c = 14{,}25 \pm 0{,}03$ Å,
$a:b:c = 0{,}690:1:0{,}618$; nach Marignac[8] ist $a:b:c = 0{,}6912:1:0{,}6233$.

Infoge der ermittelten Auslöschungsregeln aus Weissenberg-Aufnahmen bei Drehung um [001] (nullte, erste und zweite Schicht) und um [100] (nullte und erste Schicht):

$hk0$ nur für $h = 2n$ vorhanden
$0kl$ nur für $k = 2n$ vorhanden
$h0l$ nur für $l = 2n$ vorhanden

ergab sich widerspruchsfrei die Raumgruppe $Pbca—D_{2h}^{15}$.

Bei einem Dichtewert von $4{,}12\ g \cdot cm^{-3}$ errechnet sich für die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $3{,}94 \approx 4$.

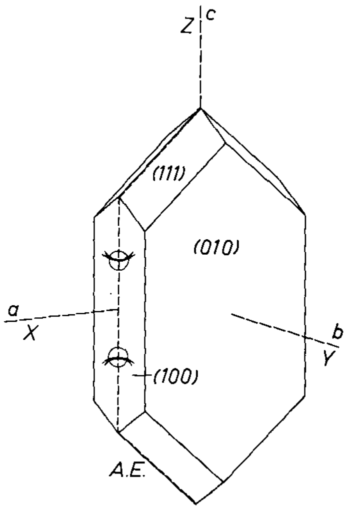


Abb. 9. Kristallform und optische Orientierung des Na-NH_4-Parawolframats

Die optische Untersuchung ergab: Brechungsindizes $n_x = 1{,}777$, $n_y = 1{,}786$, $n_z = 1{,}788$. Doppelbrechung $\Delta = 0{,}011$, optisch negativ. Optische Orientierung (siehe Abb. 9): $X \| [100]$, $Y \| [010]$, $Z \| [001]$. Abhängigkeit des optischen Achsenwinkels von der Wellenlänge:

λ	431	484	584	591	660 nm
$2V_z$	45,16	47,10	51,46	51,58	55,00°

[14] M. Hähnert, Vortrag, gehalten auf der 7. Jahrestagung der Geologischen Gesellschaft in der DDR, Berlin 1960 (veröffentlicht in den Ber. Geol. Ges. 6 (1961) 64.

5. Diskussion der Ergebnisse

Bereits 1913 wies COPEAUX[15] darauf hin, daß infolge des Fehlens der Isomorphie zwischen Paramolybdaten und Parawolframaten ein grundsätzlicher Unterschied in struktureller Hinsicht zu erwarten ist. Für beide Verbindungstypen stand aber lange Zeit die Frage nach dem $Me^{I}_{2}O$: MoO_3- bzw. WO_3-Verhältnis offen. Zwischen den beiden zur Diskussion stehenden Verhältnissen 3:7 oder 5:12 war chemisch-analytisch keine eindeutige Entscheidung möglich. Die Ermittlung der

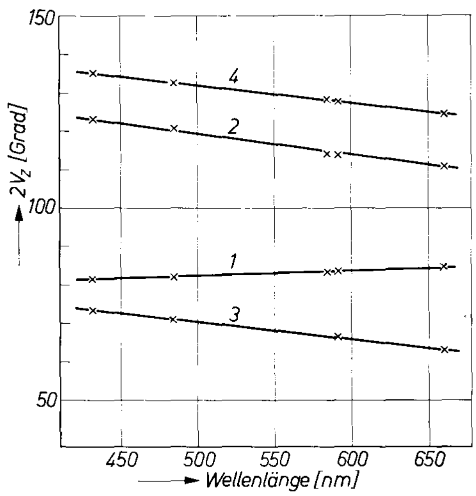


Abb. 10. Abhängigkeit von $2V_z$ von der Wellenlänge für das Hendeka-(Kurve 1), Hepta- (Kurve 2) und Pentahydrat (Kurve 3) sowie das Natrium-Ammonium-Salz (Kurve 4)

Gitterdimensionen und Dichte vom Ammoniumparamolybdat durch STURDIVANT[16] in Verbindung mit den chemischen Analysen von GARELLI und TETTAMAZI[17] führten zu einer Entscheidung zugunsten der Heptamolybdatformel. In neuerer Zeit wurde dies infolge der chemischen Untersuchungen[18] und der Strukturbestimmung des Paramolybdat-Ions $Mo_7O_{24}{}^{6-}$ durch LINDQVIST[19] bewiesen.

[15] H. COPEAUX, Sur la constitution des paramolybdates et des paratungstates. Bull. Soc. Chim. [4] **13** (1913) 817—821.

[16] J. H. STURDIVANT, The formula of ammonium paramolybdate. J. Amer. Chem. Soc. **59** (1937) 630—631.

[17] F. GARELLI e A. TETTAMANZI, Spora alcuni molibdati misti. Atti R. Accad. Sci. Torino **70** (1935) 382—390.

[18] I. LINDQVIST, The formulae of sodium and ammonium paramolybdate. Acta Chem. Scand. **2** (1948) 88—89.

[19] I. LINDQVIST, A crystal structure investigation of the paramolybdate ion. Arkiv Kemi **2** (1950) 325.

Eine ähnliche Klärung ist auch bereits am Natriumparawolframat[20] durchgeführt worden. Bei den einzelnen Ammoniumsalzen ergeben sich aus den Gitterparametern und Dichten für die 5:12-Typen nahezu ganzzahlige Werte für die Formeleinheiten pro Elementarzelle. Hingegen liegen diese Werte für die 3:7-Salze, abgesehen vom $3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 4H_2O$, wesentlich ungünstiger:

$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$	$Z = 3{,}99 \approx 4$
$3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 7H_2O$	$Z = 6{,}79$
$3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 6H_2O$	$Z = 6{,}85$
$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 7H_2O$	$Z = 4{,}09 \approx 4$
$3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 4H_2O$	$Z = 6{,}93 \approx 7$
$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$	$Z = 1{,}99 \approx 2$
$3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 3H_2O$	$Z = 3{,}37$

Die 1952 durchgeführte Strukturbestimmung LINDQVISTS[21] am Natriumparawolframat führte zu einer Zusammensetzung des Parawolframat-Ions von $W_{12}O_{46}^{20-}$. Soll dieses Ion mit den analytisch ermittelten Formeln[20] ($5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O = Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$) in Übereinstimmung gebracht werden, so müssen 5 Sauerstoffatome der Wassermolekel zum Komplex zugesteuert werden. Daß in den Ammoniumparawolframaten ähnliche Verhältnisse vorliegen können, zeigt die Tatsache, daß Verbindungen mit weniger als $5H_2O$ nicht vorkommen. Dagegen spricht allerdings, daß Infrarotspektrogramme des Ammoniumparawolframat-Pentahydrats noch deutliche Absorptionen bei 1630 bis 1680 cm^{-1}, d.h. im Gebiet der δ_{HOH}-Deformationsbande zeigen. Aus den bisherigen Literaturdaten und den vorliegenden Angaben kann zumindest die 5:12-Formulierung der Parawolframate allgemein als gesichert betrachtet werden.

---

[20] K. SADDINGTON and R. W. CAHN, The formula of sodium paratungstate. J. Chem. Soc. 1950, 3526–3529.

[21] I. LINDQVIST, On the structure of the paratungstate ion. Acta Crystallogr. **5** (1952) 667–670.